WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN'



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 4:

C23C 16/50, 16/54, H01J 37/32

B05D 1/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/07391

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1986 (18.12.86)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00332

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1986 (04.06.86)

(31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 21 318.3

(32) Prioritätsdatum: 14. Juni 1985 (14.06.85)

(33) Prioritätsland: DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LEYBOLD-HERAEUS GMBH [DE/DE]; Bonner Strasse 498, D-5000 Köln 51 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARTIG, Klaus [DE/DE]; Hanauer Strasse 17, D-6451 Ronneburg 1 (DE). DIETRICH, Anton [DE/DE]; Auf der Bleiche 4A, D-6458 Rodenbach (DE).

(74) Anwalt: ZAPFE, Hans; Seestrasse 2, Postfach 30 04 08, D-6054 Rodgau 3 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: AN APPARATUS FOR COATING SUBSTRATES BY PLASMA DISCHARGE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN VON SUBSTRATEN MITTELS EINER PLASMAENTLADUNG

(57) Abstract

A method for coating substrates in constant movement comprises the precipitation of compounds of a gaseous phase by plasma discharge caused by an electrode with a chemical reaction, a magnetic system being arranged on one side of the substrate in order to generate a magnetic trap which encloses the plasma. The aim is to limit the plasma effect and the chemical reaction at the immediate vicinity of the magnetic system. To this effect, the surface of the substrate to be coated is maintained at a distance "s₁" from the electrode smaller than the width of the dark space created in the predetermined conditions wherein the process takes place. Additionally, the magnetic trap is so arranged that it traverses the substrate and is closed on top of the substrate surface to be coated, by confining the plasma on the substrate surface to be coated.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Beschichten von kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen Reaktion, wobei auf einer Seite des Substrats ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle angeordnet ist. Es soll die Aufgabe gelöst werden, die Einwirkung des Plasmas und die chemische Reaktion auf die unmittelbare Nachbarschaft des Magnetsystems zu beschränken. Zu diesem Zweck wird die zu beschichtende Oberfläche des Substrats in einem Abstand 's₁' von der Elektrode gehalten, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Ferner wird die magnetische Falle so eingestellt, dass sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, dass das eingeschnürte Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.

BEST AVAILABLE COPY

BNSDOCID: <WO_____8607391A1_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

					•
ΑT	Österreich	FR ·	Frankreich	ML.	Mali
ĄŲ	Australien	GA	Gabun	MR.	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungam	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien .	NO	Norwegen
BR .	Brasilien	JP.	Japan ,	RO	Rumänien .
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan ·
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	·Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

" Verfahren und Vorrichtung zum Beschichten von Substraten mittels einer Plasmaentladung "

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen Reaktion, wobei auf einer Seite des Substrats ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle angeordnet ist.

Ein Einsatzgebiet ist die Beschichtung von Folien mit Polymerisaten, die aus polymerisationsfähigen Monomeren aus der Gasphase niedergeschlagen werden. Hierzu ist es erforderlich, dem Plasma bzw. der Glimmentladung entsprechende reaktionsfähige Monomere zuzuführen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Abscheidung von anorganischen Verbindungen.

Durch die DE-OS 26 08 415 ist ein Beschichtungsverfahren der eingangs beschriebenen Gattung bekannt, 10 mit dem beispielsweise Schichten aus Polystyrol erzeugt werden sollen. Dabei liegen einander zwei Elektroden im Abstand von etwa 4 cm in paralleler Lage gegenüber, und das Substrat wird in der Mitte zwischen diesen Elektroden hindurchgeführt. Auf der der Substratposition jeweils abgekehrten Seite 15 einer jeden Elektrode befindet sich ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle. Das Plasma brennt dabei in unmittelbarer Nähe einer jeden Elektrodenoberfläche und in einiger Entfernung vom Substrat, so daß Polymerisat auf den 20

Elektrodenoberflächen abgeschieden wird. Es wird auch von der Beobachtung berichtet, daß die Katodenzerstäubungsrate des Elektrodenmaterials viel kleiner ist als diejenige des auf der Elektrode abgelagerten Materials. Das bekannte Verfahren beruht auf der 5 Hoffnung, das Polymerisat aus der Gasphase zunächst auf den Elektroden zu erzeugen und von dort in Richtung auf das Substrat wieder abzustäuben. Das Eintreten des beschriebenen Effektes beruht auf der zwischen der jeweils 10 Tatsache, daß ein Plasma zu beschichtenden Substratoberfläche und der dieser Oberfläche zugekehrten Elektrode aufrechterhalten wird, und dies ist wiederum nur möglich, weil der Abstand zwischen der Substrat- und der 15 Elektrodenoberfläche um ein Vielfaches größer ist als der unter den gegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Der tatsächlich vorhandene Abstand liegt - unter Vernachlässigung der Substratdicke - bei etwa 20 mm, während der sich 20 unter den Verfahrensbedingungen einstellende Dunkelraumabstand maximal in der Größenordnung von etwa 3 mm liegt. Bei dem bekannten Verfahren werden aber nicht nur die Elektroden, sondern auch weitere Teile der Inneneinrichtung der evakuierbaren 25 Reaktionskammer beschichtet und verschmutzt.

Durch den Aufsatz von Morosoff/Newton/Yasuda "Plasma polymerization of ehtylene by magnetron discharge", veröffentlicht in J.Vac.Sci.Technol., 15(6), Nov./Dec. 1978, Seiten 1815 bis 1822, sind ein ganz ähnliches Verfahren

und eine Vorrichtung bekannt, bei dem der lichte Abstand der Elektrodenplatten 7,6 cm beträgt. Es geht auch hier darum, dem Plasma Monomerdämpfe zuzuführen, die sich auf dem Substrat als Polymerisate niederschlagen. Auch hierbei geht es darum, das Polymerisat zunächst auf den aus Aluminium bestehenden Elektrodenplatten niederzuschlagen, und erst von dort in Richtung auf das Substrat abzustäuben.

Durch den Aufsatz von Kaganowicz/Ban/Robinson 10 "Spatial Effects in Plasma Deposition of ${
m Si0}_{_{
m X}}$ Using Magnetically Enhanced Glow Discharge", veröffentlicht in ISPC-6 Montreal, Juli 1983, Nummer C-7-6 sind ein wiederum vergleichbares Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung von Silan-Schichten aus 15 Siliziumverbindungen bekannt. Bei der dort beschriebenen Vorrichtung liegen sich zwei Magnetronkatoden gleichfalls spiegelsymmetrisch gegenüber, und der lichte Abstand der Elektrodenplatten beträgt 5 cm. Die Verfasser berichten über die Beobachtung, 20 daß die Schichtzusammensetzung sehr stark von der räumlichen Entfernung von den Elektroden abhängig ist und daß sich sogar Schichtmaterial in der Nähe des Ausgangs der Reaktionskammer weit entfernt von den Elektroden niederschlägt. Die Abhängigkeit der 25 Schichtzusammensetzung von der Entfernung von den Elektroden hat insbesondere bei bewegten Substraten, die kontinuierlich zwischen den Elektroden hindurchge-

BNSDOCID: <WO 8607391A1 F3

10

führt werden, den Nachteil, daß erheblich inhomogene Schichten entstehen. Man muß sich hierbei vergegen-wärtigen, daß der Schichtaufbau mit geringer Niederschlagsrate bereits in einiger Entfernung von dem Spalt zwischen den Elektroden beginnt, daß die Niederschlagsrate beim Durchlauf des Substrats durch den besagten Spalt ein Maximum durchläuft und daß die Schichtbeschaffenheit und die Niederschlagsrate sich nach dem Austritt aus dem Spalt wieder in umgekehrter Weise verändern, wie vor dem Eintritt in den Spalt.

Beim Schichtaufbau ist aber nicht nur die Schichtzusammensetzung selbst maßgebend, sondern auch der
Auftreffwinkel, mit dem die einzelnen Schichtpartikel
auf das Substrat auftreffen. So kann beispielsweise
bei zahlreichen Beschichtungsprozessen beobachtet
werden, daß unter einem schrägen, insbesondere bei
unter einem spitzen Winkel stattfindenden Beschichtungsprozessen eine stark verschlechterte Haftung des
Schichtmaterials auf dem Substrat auftritt, ein Vorgang, der für die meisten Anwendungsfälle höchst
unerwünscht ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Beschichtungsverfahren der eingangs beschriebenen Gattung anzugeben, bei die chemische Reaktion auf die unmittelbare Nachbarschaft des Magnetsystems und des Substrats beschränkt ist. Insbesondere soll die Kondensation von Schichtmaterial an von dem Magnetsystem entfernten Stellen verhindert und der Aufbau weitgehend homogener Schichten ermöglicht werden.

Die Lösung der gestellten Aufgabe erfolgt bei dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß die zu behandelnde Oberfläche des Substrats in einem Abstand "s₁" von der Elektrode

5 gehalten wird, der k l e i n e r ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden

10 Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.

Der wesentliche Unterschied zum Stand der Technik besteht darin, daß das Plasma ausschließlich auf der dem Magnetsystem gegenüberliegenden Seite des Substrats brennt (auch wenn das Magnetsystem nur einfach, und nicht spiegelsymmetrisch vorhanden ist). Das Substrat hat dabei von dem Magnetsystem bzw. von der gegebenenfalls zwischen dem Substrat und dem Magnetsystem liegenden, zur Vorrichtung gehörenden 20 Elektrode einen derart geringen Abstand, daß sich an dieser Stelle keine Glimmentladung bzw. keine chemische Reaktion ausbilden kann. Dieser Abstand muß kleiner sein als der sogenannte Dunkelraumabstand, der in der 25 Plasmaphysik hinreichend definiert ist. Er beträgt bei den eingangs beschriebenen Prozeßparametern etwa 1 bis 3 mm und geht in keinem Fall wesentlich über 3mm hinaus.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung wird der Beschichtungsvorgang auf den unmittelbaren Einwirkungsbereich des Plasmas auf das Substrat beschränkt. Dabei findet die Kondensation des Schichtmaterials gleichfalls praktisch ausschließlich im Bereich des Plasmas statt, und insbesondere werden keine Vorrichtungsteile beschichtet. Dadurch wird der Ausnutzungsgrad des in vielen Fällen teuren Beschichtungsmaterials wesentlich verbessert, und die ansonsten notwendige Reinigung der Vorrichtung wird 10 wesentlich eingeschränkt. Durch die Unterdrückung der Beschichtung außerhalb des eigentlichen Entladungsbereichs wird gleichzeitig eine Vorbeschichtung von kontinuierlich der Beschichtungszone zugeführtem Substratmaterial vermieden, so daß ein außerordent-15 lich homogener Schichtaufbau erzielt wird. Insbesondere wird eine schädliche Vorbeschichtung unter spitzem Winkel vermieden.

Das Substrat kann dabei aus verschiedenen Materialien
bestehen wie beispielsweise aus Metallen, Halbleitern, Isolierstoffen wie Glas, Kunststoff und
Keramik. Sofern elektrisch leitendes Substratmaterial zum Einsatz kommt, kann auf eine besondere
Elektrode verzichtet werden: In diesem Fall wird das
Substrat selbst an eine entsprechende (negative)
Spannung gelegt und ist mit der Elektrode identisch.
Bei beweglichen Substraten kann dies durch eine Kontaktrolle geschehen (Figur 2). Bei der Behandlung von

Substraten aus nichtleitendem Material, wie z.B. bei Kunststoff-Folien, wird eine besondere Elektrode zwischen dem Substrat und dem Magnetsystem angeordnet und mit einer Spannungsquelle verbunden (Figur 3). Die Spannungsquelle ist dabei von solcher Beschaffen-5 heit, daß die Elektrode entweder auf negativem Gleichspannungspotential oder an Hochfrequenz gelegt ist, was bei den üblichen relativen Abmessungen von Elektrode und den übrigen, auf 10 Massepotential liegenden Bauteilen der Reaktionskammer dazu führt, daß die Elektrode eine negative Vorspannung, die sogenannte Bias-Spannung, annimmt. Dabei darf weder der Abstand zwischen der Elektrode und dem Magnetsystem noch der Abstand zwischen der Elektrode und dem Substrat größer sein als der er-15 wähnte Dunkelraumabstand, so daß in den genannten Zwischenräumen jegliche Glimmentladung vermieden wird.

Es ist dabei auch möglich, die Elektrode baulich und elektrisch leitend mit dem Magnetsystem zu vereinigen, wobei dann lediglich dafür Sorge zu tragen ist, daß die gesamte Anordnung, also einschließlich des Magnetsystems, gegenüber den metallischen Teilen der Reaktionskammer elektrisch isoliert sind.

Bei Verwendung einer ortsfesten, d.h. vom Substrat unabhängigen Elektrode wird in besonders vorteil-hafter Weise so verfahren, daß die der Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem

5 Abstand "s2" zur Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats aufrechterhalten wird (Figur 3).

Mit ganz besonderem Vorteil eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von kontinuierlich über die Elektrode bzw. relativ zum
Magnetsystem bewegten Folien, da durch diese Relativbewegung ein außerordentlich gleichförmiger Beschichtungsvorgang - über die Länge des Substrats gesehen - durchge20 führt werden kann.

Die Erfindung betrifft auch einen chemischen Reaktor zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens. Eine solche Vorrichtung besitzt in herkömmlicher Weise eine evakuierbare Reaktionskammer mit mindestens einer Zuführungseinrichtung für die Reaktionskomponenten, eine Haltevorrichtung für mindestens ein Substrat, eine in der Nähe der Substratposition angeordnete Elektrode für die Erzeugung eines Plasmas und

25

ein auf der der Substratposition gegenüberliegenden Seite der Elektrode angeordnetes Magnetsystem mit Polflächen entgegengesetzter Polung zur Erzeugung einer von den Polflächen ausgehenden, in sich geschlossenen, die Elektrode durchdringenden magnetischen Falle.

Zur Lösung der gleichen Aufgabe ist eine solche Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet. daß die Haltevorrichtung in einer solchen räumlichen Lage zur Elektrode angeordnet ist, daß sich die der 10 Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem Abstand "s₂" zur Elektrode befindet, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrense bedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das 15 Substrat durchdringt und über der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma und die chemische Reaktionszone auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats befinden. 20

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes ergeben sich aus den übrigen Unteransprüchen.

Beim Erfindungsgegenstand ist die räumliche Ausdehnung
des Plasmas auf die unmittelbare Nachbarschaft der
Elektrode bzw. des hinter der Elektrode befindlichen
Magnetsystems beschränkt. Dadurch sind die
Beschichtungsbedingungen nur in unmittelbarer Nähe

führen.

des Substratserfüllt. Der für die Beschichtung verwendete Energieanteil kann dabei außerordentlich genau kontrolliert werden, so daß die Niederschlagsraten und die Schichteigenschaften genau und reproduzierbar eingestellt werden können.

Die Beschichtung von Vorrichtungsteilen wird dabei so gut wie vollständig vermieden, so daß es auch nicht zu dem gefürchteten Abplatzen oder Abschälen von Schichtmaterial kommt, das sich im Laufe der Zeit ansonsten auf Vorrichtungsteilen ansammelt und im Falle des Abplatzens zu Betriebsstörungen oder fehlerhaften Schichten führt. Verunreinigungen, die sich auf zu beschichtenden Substraten ablagern, führen zu örtlichen Unterbrechungen der Schicht. Wenn es sichum sehr kleine Partikel handelt, treten an den Substraten sogenannte Miniaturlöcher oder "Pin-Holes" auf, die unvermeidbar zu Ausschuß

Beim Erfindungsgegenstand kann weiterhin durch Gasdruck, relative Lage und Stärke des Magnetfelds sowie durch die elektrische Feldstärke die Konzentration ded Plasmas sehr gut eingestellt und definiert werden, wodurch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens weiter gefördert wird.

Verfahren und Vorrichtung werden nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 5 näher erläutert.

Es zeigen:

	Figur 1	einen Vertikalschnitt durch eine Vor- richtung zur Beschichtung einer konti- nuierlich bewegten Kunststoff-Folie,
5 .	Figur 2	einen Ausschnitt aus Figur 1 in ver- größertem Maßstab mit der Variante,
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	daß auf eine ortsfeste Elektrode ver-
	. •	zichtet wird und das leitfähige Substrat
		selbst die Elektrode bildet,
10	Figur 3	einen Ausschnitt aus Figur 1 in ver- größertem Maßstab,
	Figur 4	einen Vertikalschnitt durch eine Vor- richtung zur Beschichtung einer hohl- zylindrischen Walze oder einer über
15		diese Walze geführten Folie und
	Figur 5	einen Schritt entlang der Linie V-V

In Figur 1 ist eine Reaktionskammer 1 dargestellt, die über eine Saugleitung 2 an einen nicht dargestellten 20 Satz von Vakuumpumpen anschließbar ist. Der Innen-raum 3 der Rekationskammer ist durch eine Tür 4 zugänglich.

durch den Gegenstand von Figur 4.

Die Reaktionskammer besitzt einen Boden 5, auf dem - in der Höhe verstellbar - ein Magnetsystem 6 befestigt ist. Dieses Magnetsystem besteht aus einer ferromagnetischen Jochplatte 7, auf der zwei in sich geschlossene Reihen von Permanentmagneten angeordnet sind. Die nach oben gerichteten Polflächen dieser Magnete sind entgegengesetzt gepolt, und zwar liegen bei der inneren Reihe der Magnete die Südpole oben, bei der äußeren Reihe von Magneten die Nordpole. 10 Auf diese Weise wird ein oberhalb der Polflächen liegender geschlossener Tunnel aus Magnetfeldlinien gebildet, wie dies von den sogenannten Zerstäubungs-Magnetrons her bekannt ist. Ein derartiges Magnetron ist beispielhaft in der DE-OS 30 47 113 beschrieben, allerdings in umgekehrter Lage zeichnerisch darge-15 stellt. Die Jochplatte 7 ist höhenverstellbar auf Stützen 8 und 9 gelagert, die als Rohre ausgebildet sein können und für die Zu- und Abführ von Kühlwasser dienen können.

Unmittelbar oberhalb der Polflächen ist eine plattenförmige Elektrode 10 angeordnet, die sämtliche Polflächen überdeckt und über eine Leitung 11, die über
eine Vakuumdurchführung 12 herausgeführt ist, mit
einer Spannungsquelle 13 in Verbindung steht. Die

Spannungsquelle 13 ist dabei entweder eine Gleichspannungsquelle, an deren negativer Pol die Elektrode 10
gelegt ist, oder eine Hochfrequenzquelle mit einer
Frequenz von beispielhaft 13,56 MHz. Eine Versorgung

1.5

20

der Elektrode 10 mit Hochfrequenz führt zu einer negativen Vorspannung dieser Elektrode relativ zur Reaktionskammer 1.

Der Elektrode 10 ist eine Haltevorrichtung 14 für ein Substrat 15 zugeordnet, das aus einer Folie besteht. Die Haltevorrichtung wird im vorliegenden : Fall durch zwei Führungswalzen gebildet, die das Substrat 15 in einer planparallelen Lage horizontal über die Elektrode 10 führen. Das Substrat 15 wird dabei von einer Vorratsrolle 16 zugeführt und nach der Plasmabehandlung auf einer Aufwickelrolle 17 wieder gesammelt. Oberhalb der Elektrode 10 bzw. oberhalb der durch die Haltevorrichtung 14 definierten Substratposition befindet sich eine Gaszuführungseinrichtung 18, der das erforderliche Reaktionsgas, vorzugsweise ជា៣ Gemisch mit einem Inertgas wie Argon, über eine Leitung 19 von einem nicht gezeigten Vorratsbehälter zugeführt wird. Die Gaszuführungseinrichtung besitzt eine Vielzahl von Offnungen, durch die das Gas in großflächiger Verteilung in Richtung des Substrats austreten kann.

In Figur 2 ist eine Anordnung dargestellt, bei der das Substrat 15 selbst aus einem elektrisch leitfähigen Werkstoff (Metall) besteht und infolgedessen die Funktion der Elektrode 10 in Figur 1 übernimmt. Der leitfähige Teil des Substrats 15 ist infolgedessen mit 10a bezeichnet. Diesem leitfähigen Teil wird von der Spannungsquelle 13 her die erforderliche Spannung

10

20

über eine Kontaktrolle 20 zugeführt. Im vorliegenden Falle ist der leitfähige Teil 10a des Substrats 15 noch mit einem Isolierstoffbelag 15a versehen, der beispielsweise durch eine Isolierstoff-Folie gebildet sein kann, um aufzuzeigen, daß als Substrat 15 auch sogenannte Verbundfolien in Frage kommen.

Die sogenannte "magnetische Falle 21" ist durch gestrichelt angedeutete magnetische Feldlinien dargestellt, das von dieser magnetischen Falle eingeschnürte bzw. eingeschlossene Plasma 22 ist kreuzschraffiert dargestellt. Die zu behandelnde Oberfläche 15b des Substrats 15 ist dem Magnetsystem 6 und dem leitfähigen Teil 10a abgekehrt. Dabei ist der Abstand si der zu behandelnden Oberfläche 15b des Substrat von der Elektrode (leitfähiges Teil 10a) kleiner als der 15 unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Im vorliegenden Falle kann sich zwischen der zu beschichtenden Oberfläche 15b und der Elektrode bzw. dem leitfähigen Teil 10a überhaupt keine Glimmentladung ausbilden, weil der Isolierstoffbelag 15a, zu dem die zu beschichtende Oberfläche 15b gehört, in körperlicher Berührung mit dem leitfähigen Teil 10a steht. Es handelt sich mithin um einen Grenzfall.

Ein weiterer Grenzfall ist für den Fall gegeben, daß 25 der Isolierstoffbelag 15a nicht vorhanden ist. In diesem Fall ist der Abstand $s_1 = 0$. Zu beachten ist auch, daß der Abstand s3 zwischen der Rückseite der Elektrode (des leitfähigen Teils 10a) und dem Magnetsystem 6 gleichfalls kleiner sein muß, als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand.

Es ist in Figur 2 aber insbesondere zu erkennen, daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das Substrat 15 durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß das eingeschnürte Plasma 22 auf der zu beschichtenden, dem Magnetsystem 6 abgekehrten, Oberfläche 15b des Substrats aufrechterhalten wird.

Die Figur 3 zeigt in vergrößertem Maßstab die Verhältnisse im unteren Teil der Vorrichtung nach Figur 1. In diesem Falle ist dem Magnetsystem eine ortsfeste Elektrode 10 zugeordnet, wobei der Abstand s3 zwischen 15 diesen beiden Teilen wiederum kleiner ist als der erwähnte Dunkelraumabstand. Das Substrat 15 besteht in diesem Falle aus einem Isoliermaterial, beispielsweise aus einer thermoplastischen Folie, deren Dicke im Verhältnis zur Elektrode 10 übertrieben groß 20 dargestellt ist. Das Substrat 15 besitzt auch hier eine zu beschichtende Oberfläche 15b. Das Substrat besitzt weiterhin eine der Elektrode 10 zugekehrte erste Oberfläche 15c, und der Abstand so zwischen dieser Oberfläche 15c und der Elektrode 10 ist wiederum kleiner 25 als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand. Der Abstand s zwischen der zu behandelnden Oberfläche 15b und der

gleichen Elektrode 10 ist in der Praxis nicht merklich verschieden von dem vorerwähnten Abstand S_2 , weil die Dicke des Substrats 15, die der Differenz zwischen S₁ und S₂ entspricht, in Relation zu den übrigen Abmessungen vernachlässigbar ist. Die üblicherweise 5 zu behandelnden thermoplastischen Folien haben Dicken zwischen 1 und 5 µm. In jedem Falle ist der Spalt 23, dessen Breite durch den Abstand s2 definiert wird, so eng zu halten, daß in ihm keine Glimmentladung brennt. Es ist auch hier zu erkennen, daß die magnetische Falle so eingestellt ist, daß sie das Substrat durchdringt und über der der Elektrode abgewandten, zu beschichtenden Oberfläche 15b geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats befindet. 15

In Figur 4 sind gleiche Teile wie bisher mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Die Haltevorrichtung 14 besteht im vorliegenden Fall aus einer hohlen Führungswalze 23, die gleichzeitig die Elektrode 10 ist, und in deren Innenraum 23a das Magnetsystem 6 untergebracht ist. Wie aus Figur 5 hervorgeht, liegen die nicht näher bezeichneten Polflächen des Magnetsystems 6 in einer Zylinderfläche, die möglichst nahe an der zylindrischen Innenfläche der Führungswalze 23 angeordnet ist. Über die Führungswalze 23 kann gemäß Figur 5 ein folienförmiges Substrat 15 geführt werden, was im Prinzip der Anordnung gemäß Figur 2 entspricht. Es ist weiterhin sogar möglich,

die Führungswalze 23 nicht nur als Elektrode, sondern gleichzeitig auch als Substrat zu verwenden, d.h. die (auswechselbare) Führungswalze ist das Endprodukt und wird einer speziellen Oberflächenbeschichtung unterzogen.

Die Führungswalze 23 besitzt eine Welle 26, die in Drehlagern 24 gelagert und über einen Schleif-kontakt 25 mit der Spannungsquelle 13 verbunden ist. Das jenseitige Ende der Welle 26 ist mit einem Antriebsmotor 27 verbunden, dessen Drehzahl über eine Antriebssteuerung 28 regelbar ist.

Das Verfahren und die Vorrichtung sind für eine ganze Reihe von reaktiven Beschichtungsverfahren geeignet. So können beispielsweise anorganische Schichten aus gasförmigen bzw. flüchtigen Verbindungen von Silizium, Germanium, Arsen, Bor, Aluminium, Titan, Phosphor und Gallium hergestellt werden. Es ist weiterhin möglich, polymere Schichten aus polymerisationsfähigen Monomeren herzustellen, beispielsweise Polymethylmethacrylat aus Methyl-Methacrylat. Weiterhin ist es möglich, amorphe Kohlenstoffschichten aus Kohlenwasserstoffverbindungen wie C₂H₂ oder C₄H₁₀ herzustellen.

25

Beispiele:

In einer Vorrichtung nach Figur 1 wurden Substrate aus Glas, Aluminium und Kunststoff in Plattenbzw. Folienform untergebracht. Ober ein Dosierventil wurde Methyl-Methacrylat $(C_5H_8O_2)$ mit 5 Volumensprozent Argonzusatz und einer Menge von 60 cm³/s in die Reaktionskammer eingeführt, wobei durch entsprechendes Abpumpen ein Prozeßdruck von 2.2×10^{-2} mbar eingestellt wurde. Eine Magnetron-. katode des Typs PK 500 (Hersteller: Leybold-Heraeus GmbH) wurde bei einer Elektrodenspannung von 100 V mit einer Leistung von 800 W beaufschlagt. Die gesamte Katodenfläche betrugt 450 cm². Die Niederschlagsrate betrugt 3 nm/s. Es ergaben sich Schichten aus plasmapolymerisiertem Methyl-Methacrylat, die transparent waren und einen Brechungsindex von 1,5 bis 1,6 aufwiesen. Durch Steigrung der elektrischen Leistung liessen sich Niederschlagsraten von mehr als 6 nm/s erreichen.

Ansprüche:

- 1. Verfahren zum Beschichten von kontinuierlich bewegten Substraten durch Abscheidung von Verbindungen aus der Gasphase mittels einer durch eine Elektrode erzeugten Plasmaentladung mit einer chemischen Reaktion, wobei auf einer Seite 5 des Substrats ein Magnetsystem zur Erzeugung einer das Plasma einschnürenden magnetischen Falle angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Oberfläche des Substrats in einem Abstand "s₁" von der Elektrode gehalten 10 wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen sich einstellende Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt und über der zu beschichtenden Oberfläche 15 des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats aufrechterhalten wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 zum Beschichten von über mindestens eine ortsfeste Elektrode bewegten Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß die der Elektrode zugekehrte erste Oberfläche des Substrats in einem Abstand "s2" zur Elektrode gehalten wird, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle so eingestellt wird, daß sie das Substrat durchdringt,

und über der der Elektrode abgewandten zweiten Oberfläche des Substrats geschlossen ist, derart, daß die chemische Reaktion im eingeschnürten Plasma auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats aufrechterhalten wird.

- 3. Verfahren nach Anspruch 1 zum Beschichten von Substraten mit Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Plasma kontinuierlich polymerisationsfähige Substanzen zuführt.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Elektrode auf negativem Potential ge-
- 5. Chemischer Reaktor zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, mit einer evakuierbaren Reaktionskammer mit mindestens einer Zuführungseinrichtung 15 für Reaktionskomponenten, mit einer Haltevorrichtung für mindestens ein Substrat, mit einer in der Nähe der Substratposition angeordneten Elektrode für die Erzeugung eines Plasmas und mit einem auf der der Substratposition gegenüberliegenden Seite der 20 Elektrode angeordneten Magnetsystem mit Polflächen entgegengesetzter Polung zur Erzeugung einer von den Polflächen ausgehenden, in sich geschlossenen, die Elektrode durchdringenden magnetischen Falle, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) 25 in einer solchen räumlichen Lage zur Elektrode (10) angeordnet ist, daß sich die der Elektrode (10) zugekehrte erste Oberfläche (15è) des Substrats (15)

in einem Abstand "s2" zur Elektrode befindet, der kleiner ist als der unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen gegebene Dunkelraumabstand, und daß die magnetische Falle (22) so eingestellt ist, daß sie das Substrat (15) durchdringt und über der der Elektrode (10) abgewandten zweiten Oberfläche (15b) des Substrats geschlossen ist, derart, daß sich das eingeschnürte Plasma und die chemische Reaktionszone auf der der Elektrode abgekehrten Seite des Substrats befinden.

- 6. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) für das Substrat (15) aus mindestens einer Führungswalze (23) besteht, durch die das Substrat parallel zur Elektrode (10) über diese führbar ist.
- Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haltevorrichtung (14) für das Substrat (15) aus einer hohlen Führungswalze (23) besteht, die gleichzeitig die Elektrode ist und in deren Hohl-raum (23) das Magnetsystem (6) untergebracht ist.

15

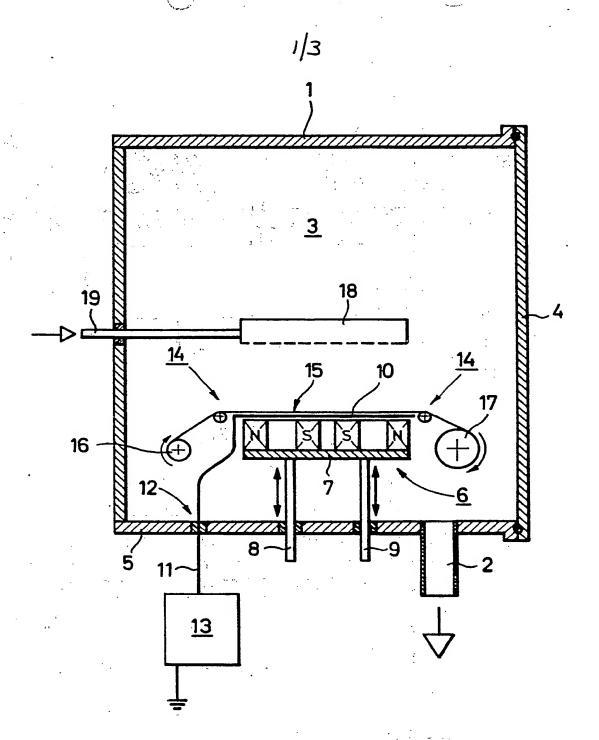
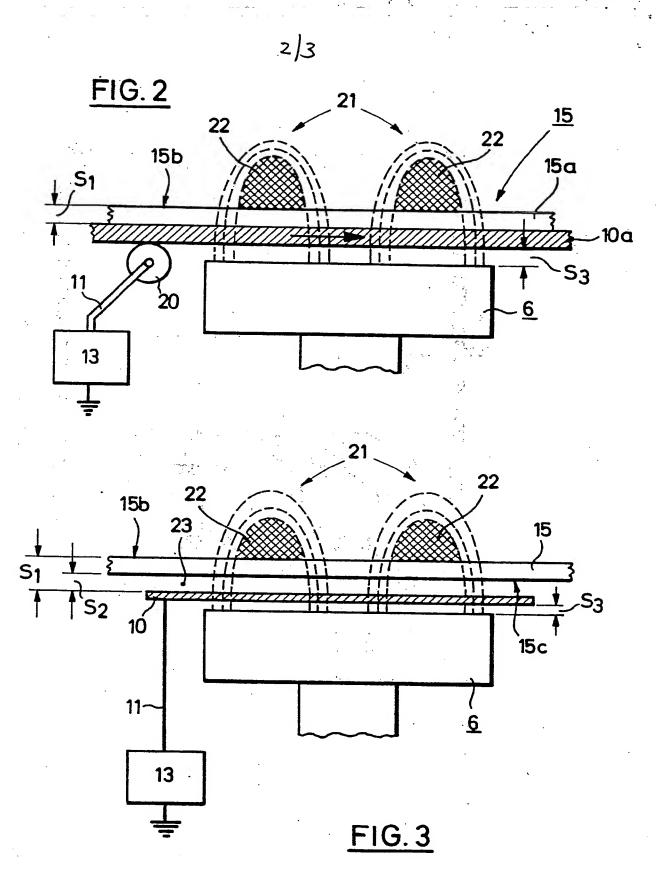
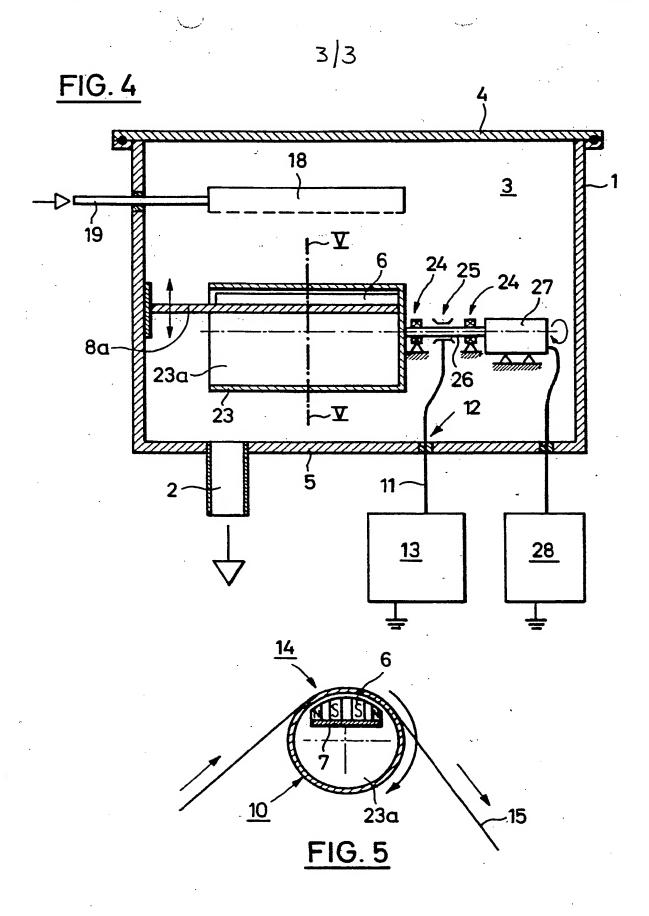


FIG. 1





BNSDOCID: <WO_____8607391A1_I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	International Application No PCT	/ED 86/00332		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classi	ification symbols apply, Indicate all) 6	7EP 00700332		
According to International Patent Classification (IPC) or to both Nat	ional Classification and IPC			
Int.Cl. 4C 23 C 16/50; C 23 C 16	5/54; H 01 J 37/32;	B 05 D 1/00		
II. FIELDS SEARCHED Minimum Docume		·		
	ntation Searched 7			
Int.Cl. 4 B 05 D, C 23 C; H 0	Classification Symbols			
Documentation Searched other to the Extent that such Documents	than Minimum Documentation			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>			
Citation of Document, 15 with indication, where app	propriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13		
US, A, 4422896 (W.H. CLAS Y 27 December 1983, see col 56-66; figures 7,8		1,5		
Y US, A, 3536602 (C.K. JONE 27 October 1970, see col 27-43, column 2, lines 6-	lumn l, lines	1,5		
	,			
* Special categories of cited documents: 10 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	"T" later document published after or priority date and not in conficited to understand the princip invention "X" document of particular relevar cannot be considered novel or involve an inventive step "Y" document of particular relevar cannot be considered to involve document is combined with one ments, such combination being in the art. "A" document member of the same	e; the claimed invention cannot be considered to e; the claimed invention cannot be considered to e; the claimed invention in inventive step when the or more other such docu- byious to a person skilled		
Date of the Actual Completion of the International Search 23 October 1986 (23.10.86)	Date of Mailing of this International S 25 November 1986	•		
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPEAN PATENT OFFICE				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

ANNEX TO TI INTERNATIONAL SEARCH REPC ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 86/00332 (SA 13516)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent docu cited in se report	- · · ·		Patent family member(s)				
US-A- 44228	396 27/12/83	EP-A- JP-A- CA-A-	0084970 58151028 1196599	03/08/83 08/09/83 12/11/85			
US-A- 35366	502 27/10/70	None					

For more details about this annex: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00332

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) 6																		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC																		
	C 23														1/0	00		
II. REC	HERCHIER	TE SACH	GEBIET	ΓE				•									·	
·						Reche	rchierter	Mindest	prüfs	toff ⁷					0			
Klassifik	ationssystem					~		Klassi			nbole							
Int. Cl.4																		
		В	05	D; C	23	C;	н 0	1 J			-							
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ^S																	
III. EINS	CHLÄGIGE	VERÖF	FENTLI	CHUNG	EN9													
Art*		chnung de				oweit	erforder	lich unte	r Ang	abe de	r maßg	eblic	hen T	eile ¹	2	Betr. A	nspruch Nr	13
[.			<u></u>
Y] 2	A, 442 27. De 56-66	ezeml	ber 1	198:	3,	ASS sieh	et al e Spa	l.) alt	e 9	, Ze	eil	.en	•		1,5		
A															•	2		
Y	2	A, 350 27. Ol 27-43.	ctobe	er 19	970	, s	iehe	Spa	lte	1,	Zei	ile	n			1,5	•	
							10											
* Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen 10: "A" Veroffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veroffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genamten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "T" Spätere Veröffentlichung, die nach der meldedatum oder dem Prioritätsdatum ist und mit der Anmeldung nicht kollid Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Theorie "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu							tum v collidio ugrund eorie a Bedeut er auf	ert, sond deliegenc ingegeber tung; die erfinderi	icht worde ern nur zui len Prinzip i ist beanspruch ischer Täti beanspruch	en in os h- g-								
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum veröffentlichung, die Mitglied derselben Patrioritatsdatum veröffentlichung veröffentl								erischer 1 Veröffent Ichungen diese Ver	fätigkeit be lichung m dieser Kate bindung fi	e- it e-								
IV. BESC	HEINIGUN	G																
	n des Abschl		nternati	onalen R	lecher	che		Ahse	nded	atum d	es inte	rnativ	onele:	Pas	horab	nenberich		
	23. Ok														1986		12	
Intern	nationale Rec	herchenb	ehorde				<u>·</u>	Unte	rschri	ift des	bevolin	nach	icen	Bedi	enster	ten	A-	
	·	Europäis	iches P	atentan	nt			1		NM				1			4	_

Formblatt PCT 'ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

ANHANG ZUM INT NATIONALEN RECHERCHENBERI L'ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00332 (SA 13516)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

			•			
Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung	Mitglied Patentfa	d(er) der amilie	Datum der Veröffent- lichung		
US-A- 4422896	27/12/83	EP-A- JP-A- CA-A-	0084970 58151028 1196599	03/08/83 08/09/83 12/11/85		
US-A- 3536602	27/10/70	Keine				

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LÎNES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.